

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

- 008055457  
WPI Acc No: 1989-320569/ 198944  
XRAM Acc No: C89-141891  
XRPX Acc No: N89-244122

**Static charge image developing toner - comprising nonlinear polyester  
obtd. by esterifying monomer, plant-based natural wax. etc.**

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1238672	A	19890922	JP 8866796	A	19880319	198944 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8866796 A 19880319

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1238672	A		7		

Abstract (Basic): JP 1238672 A

Toner comprises a non-linear polyester obtd. by esterification of polyvalent (at least 3) monomer contg. reaction components, a plant plant-based natural wax (purified by molecular still) and/or static charge developing toner. Pref. the wax contains respectively up to 5% of free alcohol and/or free acid contents.

Molecular distn. is in vacuum of 10-10 mmHg. Polyol monomer (at least 3-valent) is sorbitol, 1,2,3,6-hexanetetrol etc. Polycarboxylic acid (at least 3-valent) is 1,2,4-benzene tricarboxylic acid, pyromellitic acid, etc. Tg of polyester resin is pref. 55-70 deg.C. Acid value is pref. 50 or less. Content of wax in the toner is pref. 1-10 wt%.

ADVANTAGE - Prod. gives stable Q/M (Charge amt. per toner), softening point even under high temp. and humidity.

0/0

Title Terms: STATIC; CHARGE; IMAGE; DEVELOP; TONER; COMPRISE; NONLINEAR;  
POLYESTER; OBTAIN; ESTERIFICATION; MONOMER; PLANT; BASED; NATURAL; WAX  
Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E08; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0231 3182 1345 1485 3107 2150 2667 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 075 143 146 157 16& 163 168 169 177 239 344 51& 54& 604 608  
658 659 725

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A) 平1-238672

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成1年(1989)9月22日

G 03 G 9/08

3 3 1

7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 静電荷像現像トナー

② 特 願 昭63-66796

② 出 願 昭63(1988)3月19日

⑥ 発 明 者 滝 沢 貴 人 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内

⑥ 発 明 者 高 橋 次 朗 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内

① 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 記 書

1. 発明の名称

静電荷像現像トナー

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素系成分は直径以上の多価単量体を含む単量体成分のエスチル化によって得られる非結晶性エスチルと分子蒸留法によって精製した脂肪系天然ワックス及び、または、ワックス系エスチルワックスを含有する静電荷像現像トナー、
- (2) 上記ワックス中の過酸アルキル基及び、または過酸脂肪族含有量が0.5%以上である請求項1記載の静電荷像現像トナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法において形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。

発明の背景

電子電子写真法としては、米国特許2,267,691号、同2,357,469号等に記載された、シリコン、

有機炭素系に静電荷像を形成し、該静電荷像を着色微粒子からなる乾式現像剤によってトナー露光し、次に、紙等の転写シートに転記、トナー露光部分にのみ、加熱の処理等により永久定着させる複写装置を構成する。

最近、複写機は急速化の小型化が志向されており、この要請に応える定着工程として、熱定着が良く、コスト的な優越を有し急速化が可能な加熱ロータ定着方式が好ましく用いられている。

しかしながら加熱ロータ定着方式においては、加熱ロータとトナー露光部が接触するため、トナーが加熱ロータ表面に転写し次に逆転写して紙に転写して画像を転写するという所謂「逆転写」現象が発生する。

このようなトナーの現象特にホラー効果でトナーを脱着させる特許51-23354号においては、エスチル系の高沸点脂肪系トナーのホラー効果を利用して、トナーが脱着するのを防止する。また、高沸点脂肪系トナーのホラー効果を利用して、トナーが脱着するのを防止する。また、高沸点脂肪系トナーのホラー効果を利用して、トナーが脱着するのを防止する。

の低電オフセットによる汚れを生ずる。

上記したポリオキシエーテル及び低電オフセット(安定性不良)に対処し特公昭59-11902号には、三次元網目構造を有するポリエステル樹脂をトナーのバインダーとして用いることが提案されている。

また、他特許文献ワックス、モンタ、ポリアリル、マレキスなどトナーの現像性、定着性に関する特性を改善するに有用であることが知られている。

前記非特許文献ワックスをバインダーと樹脂部を用いる試みとしては非特許文献ポリエーテルに耐熱温度100℃以上の樹脂系(特開昭61-62052号)、非特許文献ワックスに耐熱温度以下の樹脂系(特開昭61-62055号)等の組合せを適用する技術の開示がある。

しかしながら、本発明者等が詳細に検討を行なったところこのようなポリエステル樹脂を用いたトナーにおいては、前記オフセット現象を防止し安定性を向上せしめるという点ではいくらかは満足できるものの、高温高湿下での成膜特性や加熱トナー定着部の耐久性に問題を発生することから、こ

が判明した。

更に前記した例えば2種のワックスには遊離アルコール、脂肪酸がかなり含まれているため前記傾向が著しいことが判った。

即ち高温高湿の環境において多数回の複写を行なっているとかぶりの増加、トナー飛散、また成膜時に白地部分が交じるべた現象等の発生等、成膜の恒常性が失われる。また、加熱ローラ定着部の加熱ローラ表面上に次第にトナーが付着蓄積し定着ローラの起動を妨ぎ、また加熱ローラ上に蓄積されたトナーは転写紙の裏面に転移して裏面汚れを呼ぶ。

〔発明の目的〕

本発明は前記した問題に対処するものであり、本発明の目的は、安定性の高い植物系天然ワックス及びジノまたはモンタン系エステルワックスを樹脂部として含み、高温高湿の環境下に於てトナー当りの帯電量(Q/M)、融点等の特性の安定な耐久性の高い現像トナーを提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

前記本発明の目的は、反応系成分は、上述した多価単量体を含む単量体成分のエステルによって形成した非特許文献ワックスと分子基価法によって精製した植物系天然ワックス及びジノまたはモンタ、ポリアリル、マレキスを含有する熱電成膜現像トナーによって達成される。

更に本発明の構成としては、前記ワックス類は不安定要因となる遊離のアルコール及び、または脂肪酸を10%以上含むことが多いので、これらの含有量を分子基価法精製によって5%以下とすることが好ましい。

本発明に用いる分子基価法は $10^{-1}-10^{-4}$ mol/L程度の低濃度度における基価法であって、低濃であることと、基価から副産物に就る副産分子に由来することがなく、化学変化の恐れが少ないので成膜時の基価精製に適する。

#### 〔本発明の作用効果〕

本発明のトナーのバインダーに用いられるポリエステル樹脂は三価以上の単量体を含有することに

よりポリエステル樹脂に三次元構造を与え耐熱時の耐湿性を向上せしめて耐オフセット性を良好とする。また、ポリエステル樹脂は低湿度においても耐熱しやすく低湿での成膜時の耐熱透過性が良好で低電オフセットを防止することができる。

しかしながら上記した三価以上の単量体を使用して三次元構造を付与せしめたポリエステル樹脂においては立体障害のため反応機会に恵まれず三価以上の単量体からの大反応の-COOH基、もしくは-OH基が多量に残存することになる。更に本発明に係るワックス等の樹脂系に於ても-COOH基、-OH基の含有量が多く、この様な樹脂系を用いることによりトナー表面上の-COOH基もしくは-OH基の濃度がさらに増加する。従つてこのようなトナーを用いて多数回の複写を行えば、トナー表面への空気中の水分の吸着が次第に増加してくる。水分の吸着が過度になってきた場合、特に高温高湿の環境下においてはトナー表面の電荷がリークしやすくなってトナーの帯電量が低下することによるかぶりの増加、トナー粉下り、トナー粒子の静電



## (

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1



- 15 -

• • • • •

無機酸類の具体例としては、例えば、シラカ、グルミセ、酢化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、酢化亜鉛、塩酸、硝酸、苛性ソーダ、塩化チタン、酢化セリウム、

中國人民銀行總行 中國人民銀行總行 中國人民銀行總行

特開平 1- 238672(6)

さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボニル酸の無水物139gを加えて約8時間におたって反応させ、酸価が17になった時点で反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体であり、この樹脂の軟化点を「フロー」スタCFT-500(島津製作所製)により測定したところ、125℃であった。

## (2) ポイスターB

・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 482g

・ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 126g

・1,6-ヘキサジオール

24g

・スズ酸

174g

・エチレンジアミン酸ジイソプロピル

「エスター化触媒」

0.3g

以上の物質を、ポイスターAの製造と同様にして反応させ、さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボニル酸の無水物77gを加えて約8時間におたって反応させ、酸価が22になった時点で反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、この樹脂

の軟化点を「フロー」スタCFT-500(島津製作所製)により測定したところ、125℃であった。実施例1~4及び比較例(1)

## (1) ナーの製造

下記表-1に掲げた組合せにより、前記合成例のポイスター樹脂100重量部と、カーボンブラック(カーボラL)(カーボット社製)10重量部とワックス3重量部とを混合した後、二本ローラーにより100~130℃で十分に熔融混練し、その後ろばし、ハンマミルにより粗粉砕し、さらにジェットミルにより微粉砕し、次いで分級して、粒径が3~30 $\mu$ mの範囲内にあり平均粒径が10.0 $\mu$ mである試験用ナーを得た。

表-1

組成 試験	ポイスター	ワックス(過熱アルコール可溶)
実施例1	A	分子基高カルナバワックス (3)
" 2	B	" " (2)
" 3	A	" キーデグリンワックス (2)
" 4	A	" ワックスE (0.5)
比較例(1)	A	カルナバワックスNo.1 (14)

-20-

## 現象面の調製

試験用ナーの各々1重量部と、ネーリア(球形、 $\phi$ 0.05mm、長さ10~15 $\mu$ m)日本紡糸社製996重量部とを混合することにより現象面を調製した。

実施例1~4で得られた現象面をそれぞれ現象面1~4(現象面4)とし、比較例(1)で得られた現象面を比較現象面(1)とする。

## ・実写システム

ネーリア固体、高圧ガラス現象面、表面がフッ素樹脂でコートされたガラス板(フッ素樹脂コートガラス板)により形成された定着用ローラーおよび塗層用ローラー、ゴム(EL-130URTY(熱硬化型エラストマー)により形成された、バックアップ用ローラーよりなる試験用定着器と「カーネン」装置とを備えてなる電子写真複写機「U-B」(5000(コニカ(株)製)により前記現象面を用いて温度33℃、相対湿度80%に於て10分間におたって承写して複写画像を形成する実写システムを前記の項目についてそれぞれ調製した。

結果を後述の表-2に示す。

表-2

特性 試験	かぶり	べた異 均一性	トナー飛散 割合	定着率 割合
現象面1	10	○	なし	なし
" 2	"	○	"	"
" 3	"	○	"	"
" 4	"	○	"	"
比較 現象面(1)	(4~)	"	(6~)発生(7~)発生(10~)	"

( )内の数値は万単位の繰返し回数

## ・特性測定

### (1) かぶり

「ネーリアデジタライザー」(コニカ(株)社製)を用いて、原稿濃度が0.0の白地部分の複写画像に対する相対濃度を測定して算定した。なお白地反射濃度を0.0とした。評価は、相対濃度が0.01未満の場合を「○」とし、0.01以上で0.03未満の場合を「△」とし、0.03以上の場合を「×」とした。

### (2) ベタ異均一性

顕微鏡倍率(25倍)より顕微鏡(100 $\times$ コニカ(株))を用いて、原稿の黒地部分に対する複写画像部分の白地面積率を測定して算定した。

白濁し難く5%未満の場合を「○」、5%以上10%未満の場合を「△」、10%以上の場合を「×」とした。

### (3) トナー飛散

複写機内および複写表面を目視により観察し、印刷トナー飛散がほとんど認められず良好である場合を「○」、トナー飛散が若干認められるが実用上には問題のある場合を「△」、トナー飛散が多く認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

### (4) 異物付着

定着後のレジスターの表面を目視にて観察し、汚れが著しいものを「×」、若干認められるものを「△」、全く認められないものを「○」とした。

### (5) 定着ローラー

10分間の複写終了後、定着器を開放して熱ローラーを目視により観察して判定した。該色は、熱ローラーの汚れが多く発生していて実用的には問題のある場合を「×」、熱ローラーの汚れが若干認められるが実用上には問題のある場合を「△」、熱ローラーの汚れは

ほとんど認められない場合を「○」とした。

なお、本発明における融点は、通常の融点測定装置により測定される。

また本発明における軟化点( $T_{sp}$ )は、フローテスタ(FT-500、島津製作所製)を用い、測定条件を、荷重20kg/cm<sup>2</sup>、ノズルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、予備加熱40℃で10分間、昇温速度6℃/minとし、サンプル量1cc<sup>3</sup>(真性比重×1cc<sup>3</sup>で表される重量)を測定記録したときに得られる、フローテスタのプランジャ降下量—温度曲線(軟化流動曲線)におけるS字曲線の高さをhとしたとき、h/2のときの温度である。

本発明における酸価とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数で表したものをいう。

出願人 コニカ株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**